

## Thermocurable adhesive film, process for the production thereof, and the use thereof

**Patent number:** DE3605003  
**Publication date:** 1987-08-20  
**Inventor:** HAENSEL EDWARD DIPL CHEM DR (DE); CURCIC NEBOJSA (DE)  
**Applicant:** HERBERTS GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **International:** C09J7/00; C09J5/06; C09J3/14; C09J3/16; F16B11/00; C08J5/12; C03C27/10; C04B37/00  
- **European:** C09J7/00; C09J163/00  
**Application number:** DE19863605003 19860218  
**Priority number(s):** DE19863605003 19860218

**Report a data error here**

### Abstract of DE3605003

A thermocurable adhesive film based on epoxide compounds, vinyl polymers, a latent curing agent and conventional additives which contains, per 100 parts by weight of epoxide, (a) from 5 to 70 parts by weight of polyvinyl acetals and (b) from 10 to 70 parts by weight of copolymers of alpha -olefins with vinyl esters, where the total amount of (a) and (b) makes up from 20 to 55% by weight of the total weight of the adhesive film, a process for the production thereof, and the use thereof for bonding two surfaces.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 36 05 003 A 1

⑫ Aktenzeichen: P 36 05 003.2  
⑫ Anmeldetag: 18. 2. 86  
⑫ Offenlegungstag: 20. 8. 87

⑤ Int. Cl. 4:  
C 09 J 7/00

C 09 J 5/06  
C 09 J 3/14  
C 09 J 3/16  
F 16 B 11/00  
// C 08 J 5/12,  
C 03 C 27/10,  
C 04 B 37/00

DE 36 05 003 A 1

DE 36 05 003 A 1

⑦1 Anmelder:

Herberts GmbH, 5600 Wuppertal, DE

⑦4 Vertreter:

Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.,  
Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

⑦2 Erfinder:

Hänsel, Edward, Dipl.-Chem. Dr., 4000 Düsseldorf,  
DE; Curcic, Nebojsa, 5600 Wuppertal, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Wärmehärtbare Klebfolie, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Wärmehärtbare Klebfolie auf der Basis von Epoxidverbindungen, Vinylpolymerisaten, latentem Härter und üblichen Zusatzstoffen, die auf 100 Gew.-Teile Epoxidverbindungen (a) 5 bis 70 Gew.-Teile Polyvinylacetale und (b) 10 bis 70 Gew.-Teile Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen mit Vinylestern enthält, wobei die Gesamtmenge von (a) und (b) 20 bis 55 Gew.-% des Gesamtgewichts der Klebfolie beträgt, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Verkleben von zwei Oberflächen.

DE 36 05 003 A 1

## Patentansprüche

1. Wärmehärtbare Klebfolie auf der Basis von Epoxidverbindungen, Vinylpolymerisaten, latentem Härter und üblichen Zusatzstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie auf 100 Gew.-Teile Epoxidverbindungen

- (a) 5 bis 70 Gew.-Teile Polyvinylacetale und  
(b) 10 bis 70 Gew.-Teile Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen

mit Vinylestern enthält, wobei die Gesamtmenge von (a) und (b) 20 bis 55 Gew.-% des Gesamtgewichts der Klebfolie beträgt.

2. Wärmehärtbare Klebfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf 100 Gew.-Teile Epoxidverbindungen (b) 25 bis 50 Gew.-Teile Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen mit Vinylestern enthält.

3. Wärmehärtbare Klebfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf 100 Gew.-Teile Epoxidverbindungen (b) 45 bis 50 Gew.-Teile Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen mit Vinylestern enthält.

4. Wärmehärtbare Klebfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Polyvinylacetal Polyvinylbutyral ist.

5. Wärmehärtbare Klebfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere aus  $\alpha$ -Olefin mit Vinylester ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres ist.

6. Wärmehärtbare Klebfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Accelerator zur Beschleunigung der Härtingsreaktion in einer Menge von 0,05 bis 5,0 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Klebfolie enthält.

7. Wärmehärtbare Klebfolie nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Accelerator ein Phenyl-Harnstoff-Derivat ist.

8. Wärmehärtbare Klebfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxid-Verbindungen in einer Menge von 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Epoxid-Verbindungen, epoxidiertes Pflanzenöl enthalten.

9. Verfahren zur Herstellung einer wärmehärtbaren Klebfolie nach Anspruch 1 durch Vermischen von Epoxidverbindungen, Vinylpolymerisaten, latentem Härter und üblichen Zusatzstoffen, extrudieren und kalandrieren des Gemisches unter Ausbildung einer Folie, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch auf 100 Gew.-Teile Epoxidverbindungen (a) 5 bis 50 Gew.-Teile Polyvinylacetale und (b) 10 bis 70 Gew.-Teile Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen mit Vinylestern enthält, wobei die Gesamtmenge von (a) und (b) 20 bis 55 Gew.-% des Gesamtgewichts der Klebfolie beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch durch einen Planetwalzenextruder extrudiert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Betriebstemperatur des Plastifizier-Apparates 45 bis 125°C, vorzugsweise 60 bis 110°C beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Betriebstemperatur des Plastifizier-Apparates 80 bis 100°C beträgt.

13. Verwendung der wärmehärtbaren Klebfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zum Verkleben von zwei Oberflächen.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine wärmehärtbare Klebfolie, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Wärmehärtbare Klebfolien auf der Basis von Epoxidharzen sind bereits seit den 70er Jahren bekannt.

Mehrere in letzter Zeit publizierte Veröffentlichungen beschreiben reaktive Klebfolien, die mit Hilfe von Trägermaterialien wie z. B. Siliconpapier hergestellt werden, wobei dieses Trägermaterial eine an sich klebfremde Handhabungshilfe darstellt und nicht unwesentliche Zusatzkosten verursacht. Solche unerwünschten Zusatzkosten werden durch die in DE-A-32 43 383 beschriebenen, trägerlosen Reaktivfolien vermieden, indem als Filmbildner der Reaktivfolien flexible Polymere, nämlich Ethylen-Vinyl-derivat-Copolymere mit eingesetzt werden, die mit den an sich sprödharten Epoxidharzen gut mischbar sind, so daß eine biegsame, gut wickelbare und nicht blockende Folie entsteht. Der relativ hohe Anteil des Filmbildners läßt hierbei die im ausgehärteten Zustand für Epoxidharze typischen, hohen Bindefestigkeiten nicht voll zur Wirkung kommen. Daher sind diese Folien als 1-K-Epoxiklebstoffe den handelsüblichen, flüssigen oder pulverigen 1-K-Epoxiklebstoffen hinsichtlich der klebtechnischen Daten unterlegen. Zur Prüfung und Beurteilung der Bindefestigkeit vergleiche auch Irving Skeist, "Handbook of Adhesives", van Nostrand 1976.

Es bestand daher die Aufgabe, eine blockfrei wickelbare, trägerlose und zugfeste Klebfolie auf Epoxidharzbasis herzustellen, deren Bindefestigkeit nach Aushärtung den Werten der handelsüblichen 1-K-Epoxidharzkleber nahekommt. Das Produktionsverfahren für solche reaktiven Klebfolien sollte außerdem ohne den Einsatz irgendwelcher Lösungsmittel realisierbar sein, darüber hinaus sollten die Reaktivfolien recyclingfähig, d. h. dem Herstellungsverfahren mindestens zweimal unterwerfbar sein, ohne nennenswerte Qualitätseinbußen aufzuweisen. Die als Filmbildner für die Folie mit verwendeten, oxiranfreien Polymerrohstoffe sollen so ausgewählt sein, daß das Gemisch aller verwendeten Komponenten eine homogene, zugfeste und um einen Kern von drei Zoll wickelbare Folie ergibt, wobei der Epoxidharzanteil möglichst hoch sein soll, um in der ausgehärteten Klebfuge eine hohe Zugscherfestigkeit zu erhalten.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabenstellung gelöst werden kann, wenn neben den Epoxidverbindungen als Bindemittel bestimmte Vinylpolymerisate mit verwendet werden.

Die Erfindung betrifft demgemäß eine wärmehärtbare Klebfolie auf der Basis von Epoxidverbindungen,

Vinylpolymerisaten, latentem Härter und üblichen Zusatzstoffen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie auf 100 Gew.-Teile Epoxidverbindungen

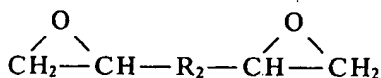
(a) 5 bis 70 Gew.-Teile Polyvinylacetale und

(b) 10 bis 70 Gew.-Teile Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen mit Vinylestern enthält, wobei die Gesamtmenge von

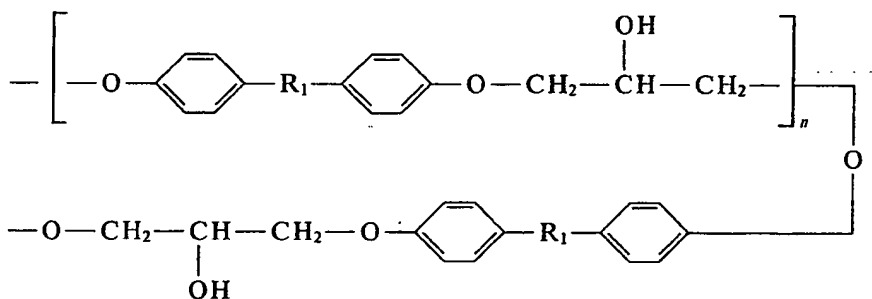
(a) und (b) 20 bis 55 Gew.-% des Gesamtgewichts der Klebfolie beträgt.

Bevorzugt ist es, daß sie auf 100 Gew.-Teile Epoxidverbindungen (b) 25 bis 50 Gew.-Teile Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen mit Vinylestern enthält, wobei besonders bevorzugt ist eine Menge von 45 bis 50 Gew.-% (b).

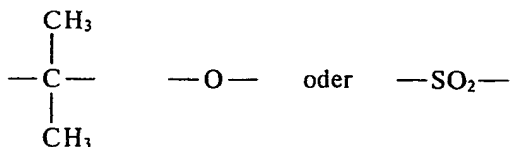
Die in der erfindungsgemäßen Klebstoffzubereitung verwendeten Epoxidharze enthalten in bekannter Weise mindestens ein bis 50°C festes Epoxidharz mit zwei Oxirangruppen pro Molekül der folgenden allgemeinen Formel:



worin  $\text{R}_2$  den Rest



bedeutet mit  $n = 0$  bis 15 und  $\text{R}_1 = -\text{CH}_2-$ :



Als weitere Epoxidharzkomponenten sind geeignet Polyglycidylether vom Phenol- oder Kresol-Novolak-Typ, Polyglycidylester von di- oder polyvalenten aromatischen oder aliphatischen Carbonsäuren und Poly-N-Glycidylverbindungen, zum Beispiel N,N-Derivate des Bis-p-phenylaminomethans. Poly-N-Glycidylverbindungen schließen beispielsweise Produkte ein, die man durch Dehydrochlorierung der Reaktionsprodukte zwischen Epichlorhydrin und Aminen, die mindestens zwei Amin-H-Atome enthalten, wie z. B. Anilin oder n-Butylamin, erhält. Andere Poly-N-Glycidylverbindungen, die verwendet werden können, schließen Triglycidylisocyanurat, N,N'-Diglycidyl-derivate cyclischer Alkylenharnstoffe und N,N'-Diglycidyl-derivate von Hydantoin, wie 5,5-Dimethylhydantoin, ein. Polyepoxide, die terminale Oxiranringe, auf verschiedene Arten gebunden, enthalten, können eingesetzt werden (z. B. das N,N-O-Triglycidyl-derivat von p-Aminophenol, oder Glycidylester-Glycidyl-äther von Verbindungen wie Salizylsäure oder Phenolphthalein).

Andere Epoxyverbindungen, die verwendet werden können, schließen solche ein, die mindestens eine Epoxygruppe nicht terminal, sondern an einen 5- oder 6-gliedrigen carboxycyclischen Ring gebunden besitzen, wie 3,4-Epoxy-cyclohexylglycidylether.

Die Klebstoffzubereitung kann zur Verleihung günstiger Verarbeitungsviskositäten flexibilisierende und elastifizierende Zusatzstoffe enthalten. Es ist demgemäß bevorzugt, daß die Epoxidverbindungen in einer Menge von 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Epoxidverbindungen, epoxidiertes Pflanzenöl enthalten. Es können dadurch beim Verarbeiten die Friktionskräfte verringert werden. Beispiele für epoxidierte Pflanzenöle sind epoxidierte Ester von ethylenisch ungesättigten Fettsäuren, wie Perilla-, Oiticica-, Walnuß- oder Leinsamenöl, ebenso wie die Glyceride von Rapssamen, Hanfsamen- oder Baumwollsaamenöl und dergleichen.

Geeignet als Flexibilisierungsmittel sind auch epoxyfunktionelle Polymere, die aus der Umsetzung von Acrylnitril-Butadien-Copolymeren mit Carboxylendgruppen mit bifunktionellen Epoxidharzen erhalten werden können, wobei im epoxidierten Endprodukt die Epoxifunktionalität bei ca. 2 pro Molekül liegen sollte. Entsprechend geeignet als Flexibilisierungsmittel sind auch die Umsetzungsprodukte von carboxylterminierten Polybutadienen mit bifunktionellen Epoxidharzen sowie epoxyfunktionelle Polyacrylverbindungen. Diese epoxyfunktionellen Flexibilisierungsmittel können allein oder im Gemisch miteinander zu der Gesamtmenge zugesetzt werden, wobei Auswahl und Dosierung dieser, oxiranhaltigen Produkte so zu treffen ist, daß im nichtausgehärteten Zustand die Masse zu einer zugfesten, flexiblen und nicht blockenden Folie verarbeitbar bleibt.

Insgesamt ist die Dosierung der Epoxidharze so zu wählen, daß das Harz/Härter-System einerseits noch zu einer unschmelzbaren, festen und harten Klebfuge aushärten kann, andererseits aber auch eine nicht spröde, zugfeste und beim Verarbeiten handhabungsgünstige Folie aus der Mischung aller Komponenten hergestellt

werden kann.

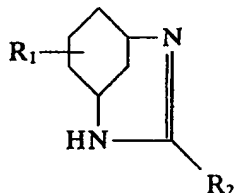
Als Polyvinylacetale gemäß der Erfindung können Acetale eingesetzt werden, wie sie durch Acetalisierung von Polyvinylalkohol mit aliphatischen Aldehyden, insbesondere C<sub>4</sub>-Isomeren, herstellbar sind, wobei sowohl niedrig wie auch hochacetalisierte Typen mit z. B. 15 bis 32% OH-Gruppen eingesetzt werden können. Besonders bevorzugt gemäß der Erfindung ist als Polyvinylacetal Polyvinylbutyral.

Beispiele für Copolymere aus  $\alpha$ -Olefinen mit Vinylestern sind Copolymere aus  $\alpha$ -olefinischen Kohlenwasserstoffen, wie Ethylen oder Propylen und Alkenester von Alkancarbonsäuren, wie Vinylacetat oder Vinylpropionat oder Alkanestern von Alkenmono- oder Dicarbonsäuren, wie n-Butylacrylat oder Methylmethacrylat. Bevorzugte mono-olefinische Ester sind solche, die nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Estersauerstoff bestehen und nicht mehr als 8 C-Atome enthalten.

Das Copolymere aus  $\alpha$ -olefinischem Kohlenwasserstoff und olefinisch ungesättigtem Carbonester kann als Mischpolymerisat bis zu 5 Gew.-% eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure enthalten. Besonders bevorzugte Copolymere bestehen aus 22 bis 38% Vinylacetateinheiten und 62 bis 78%  $\alpha$ -olefinisch ungesättigtem Kohlenwasserstoff und haben ein mittleres Molgewicht Mn von 20.000 bis 250.000. Man kann die Zugfestigkeit der Filmbildner durch Zusatz von bestimmten Polymeren erhöhen, z. B. Polyesterurethane auf Basis MDI mit Schmelzbereichen unter 170°C. Der Anteil der zur Erhöhung der Zugfestigkeit verwendeten Zusatzstoffe liegt in der Regel unter 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt Rezeptur.

Als Latenthärter für die Klebfolien sind solche Produkte geeignet, die bei Raumtemperatur der Epoxyfunktion gegenüber inert sind und die erst oberhalb der Verarbeitungstemperatur der Folien als Härter ansprechen. Dicyandiamid und substituierte Dicyandiamide, o-Tolylbiguanid, Diaminodiphenylsulfon oder aromatische Carbonsäuredianhydride sind, um nur einige zu nennen, als Latenthärter in diesem Sinne geeignet.

Eine Übersicht über Produkte, die als Latenthärter in heißhärtenden Systemen eingesetzt werden können, finden sich in der DE-A-19 35 115 und DE-A-30 41 834, wobei bicyclische Amidine nachstehender allgemeiner Formel bevorzugt sind:



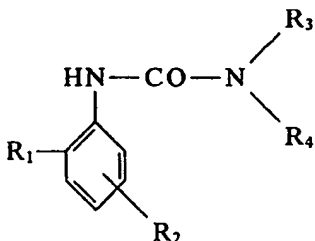
R<sub>1</sub> = Wasserstoff oder Alkyl von C<sub>1</sub> bis C<sub>3</sub>;

R<sub>2</sub> = Wasserstoff, Alkyl von C<sub>1</sub> bis C<sub>18</sub> oder Aryl bzw. Aralkyl.

Zum Reaktionsmechanismus der Epoxidhärtung vergl. auch A. Paquin, "Epoxidverbindungen und Epoxidharze", Springer 1958.

Erforderlichenfalls kann die Reaktion zwischen Harz und Härter durch geeignete Acceleratoren beschleunigt werden. Diese Acceleratoren liegen zweckmäßig in einer Menge von 0,05 bis 5,0 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Klebfolie vor. Da solche Acceleratoren die Ansprangtemperatur zwischen Harz und Härter senken, sind Dosierung und Auswahl des Accelerators so zu treffen, daß durch ihn die Vernetzungsreaktion erst oberhalb der Verarbeitungstemperatur der Klebstoffzubereitung zur Folie in Gang gesetzt wird. Beispiele für solche Acceleratoren, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, finden sich in der DE-A-20 02 880, EP-A-00 75 533 und der US-A-39 56 237. Als Verbindungen seien im einzelnen 2-Ethyl-4-methylimidazol, Triphenylphosphin oder 2-Chlorphenyl-N,N'-dibuthylharnstoff sowie, speziell für Diaminodiphenylsulfon und aromatische Carbonsäureanhydride, BF<sub>3</sub>-Komplexverbindungen mit Aminen oder Ethern, genannt, siehe hierzu auch Kunststoffrundschau 13, Heft 2, 1966.

Reaktionsbeschleunigend wirken ebenfalls Phenyl-Harnstoffderivate der folgenden allgemeinen Formel:



worin die Symbole folgende Bedeutung haben:

R<sub>1</sub> = -H oder -OH oder -Cl

R<sub>2</sub> = -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub> oder -Cl

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = -CH<sub>3</sub> oder -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder -Alkyl

Die Herstellung dieser Harnstoffderivate erfolgt durch Umsetzung eines Benzoxazolinons mit einem entsprechenden sekundären Amin (US-A-27 95 610).

Werden Harnstoffderivate der genannten allgemeinen Strukturformel als Acceleratoren eingesetzt, so liegt ihr Anteil an der Gesamt Rezeptur zwischen 0,05 und 5,0 Gew.-%. Auch hier gilt für die Dosierung des Accelerators

tors, daß die Vernetzungsreaktion des Epoxidharzsystems noch nicht unter den betreffenden Verarbeitungsbedingungen in Gang kommen darf. Ganz allgemein wird die Dosierung der hier eingesetzten Acceleratoren auch dadurch festgelegt, daß die als Endprodukte erhaltenen Reaktivfolien bei 20 bis 25°C etwa 3 Monate ohne spürbare Qualitätsveränderung gelagert werden können.

Die Klebfolie kann an sich bekannte übliche Zusatzstoffe enthalten. In diesem Sinne können z. B. chloresulfonierte Polyethylene mit einem Chlorgehalt von z. B. 22 bis 44 Gew.-% zugefügt werden, um die Zugfestigkeit der Folien zu verbessern.

Um eine möglichst feindisperse Mischung der Einzelkomponenten zu erreichen, können dem Mischgut Emulgatoren, wie Alkylphenolpolyglycoether oder Fettalkoholpolyglycoether in Anteilen zwischen 0.05 und 2.0 Gew.-% zugesetzt werden. Außerdem können Füllstoffe eingearbeitet werden, wie Quarzmehl, Calcium- oder Magnesiumcarbonat oder Mikroglaskugeln sowie anorganische, hochdisperse Füllstoffe wie pyrogene Kieselsäure. Flammhemmende Mittel, Antistatika sowie Farbpigmente können ebenfalls zugesetzt werden. Weitere Beispiele von mitzuverwendenden Zusatzstoffen wie Stabilisatoren, fungistatisch oder bakteriologisch wirksamen Stoffen sowie Einzelheiten über deren Einsatz- und Verwendungsweise siehe "Kunststoffhandbuch" Bd. VII, Carl-Hanser-Verlag, München 1966. Anteilmäßig repräsentieren diese Zusatzstoffe im allgemeinen weniger als 10 Gewichtsprozent der Gesamtmischung.

Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung einer wärmehärtbaren Klebfolie nach Anspruch 1 durch Vermischen von Epoxidverbindungen, Vinylpolymerisaten, latentem Härter und üblichen Zusatzstoffen, extrudieren und kalandrieren des Gemisches unter Ausbildung einer Folie, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Gemisch auf 100 Gew.-Teile Epoxidverbindungen (a) 5 bis 70 Gew.-Teile Polyvinylacetale und (b) 10 bis 70 Gew.-Teile Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen mit Vinylestern enthält, wobei die Gesamtmenge von (a) und (b) 20 bis 55 Gew.-% des Gesamtgewichts der Klebfolie beträgt. Die Homogenisierung der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Klebstoffzubereitung erforderlichen Klebstoffkomponenten kann zum Beispiel mit Hilfe eines Feststoffmischers, erforderlichenfalls unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff, erfolgen, so daß die resultierende, feinvermahlene Rohmasse als schütt- und rieselfähiges, gut dosierbares Pulver anfällt, dessen Vermahlungsgrad bei Korngrößen von weniger als 1.0 mm (bevorzugt 0.25 mm) gelegen ist. Schütt- und rieselfähiger, pulveriger Status der Klebrohmasse muß kein über längere Zeit, z. B. Tage, erhaltbarer Zustand, insbesondere bei Raumtemperatur, sein.

Dieser Status als Dauerzustand der Rohmasse, auch bei Temperaturen bis zu 25°C, ist allerdings bei der Rezeptierung angestrebt und bevorzugt. Als weitere mögliche Darreichungsform der in der vorliegenden Erfindung genannten Klebstoffrohmischnungen ist Granulat von 1.0 bis 5.0 mm Korngröße zu nennen, doch sind sowohl Pulver- bzw. Granulatform nur als Zwischenstadien der homogenisierten Komponenten aufzufassen und nicht selbst Gegenstand des erfinderischen Gedankens.

Ein Charakteristikum der erfindungsmäßigen Klebfolien ist die prinzipiell mögliche Wiederverarbeitbarkeit von einmal produzierten Folien. So kann das nach Zuschnitt bzw. Konfektionierung der Reaktivfolien, z. B. im Falle runder Stanzlinge, anfallende Verschnittmaterial nach Zerkleinerung in einer Häckselvorrichtung — oder auch direkt — ein weiteres Mal dem Prozeß unterworfen werden, der zur nichtausgehärteten Klebfolie geführt hat. Ebenso ist es, z. B. zur Erzielung einer anderen Folienstärke, möglich, eine bereits zur Folie verarbeitete Klebrohmasse, erforderlichenfalls nach Häckselung, aufs Neue zu Folie entsprechend vorgegebener Schichtstärke zu verarbeiten. Bei diesem Prozess des Recyclings muß unter Umständen, je nach Rezeptur und Verarbeitungsbedingungen, eine meßbare, jedoch nicht das Klebsystem nachhaltig schädigende, Veränderung der nach Aushärtung erzielbaren Klebkenndaten in Kauf genommen werden. Der hier beschriebene Aspekt der möglichen Wiederverarbeitung, bzw. rückstandslosen Umarbeitung ist ein Verarbeitungsvorteil der hier beschriebenen Klebstoffzubereitungen, welcher von Reaktivfolien, die mit Trägermaterial wie z. B. Siliconpapier hergestellt werden müssen, in diesem unkomplizierten Sinne nicht nachvollzogen werden kann. Insofern stellen die erfindungsmäßigen Klebfolien sowohl unter Materialersparnis- als auch unter Rationalisierungs- und Umweltaspekten einen Fortschritt dar, verglichen mit den auf Trägerfolien produzierten Reaktivklebsystemen.

In Abhängigkeit von den vorgegebenen Verarbeitungsbedingungen und Rezepturbestandteilen ist die Zahl der erzielbaren Recycling-Zyklen nicht beliebig groß, sondern, je nach Vorgabe evtl. zu tolerierender Qualitätsveränderungen, ein Spezifikum der betreffenden Mischung und der zugehörigen Verarbeitungsbedingungen, so daß in ungünstigen Fällen die wiederaufgearbeiteten Folien nicht mehr im ursprünglichen Sinne, sondern entsprechend einem veränderten Anforderungsprofil — z. B. hinsichtlich Folienfestigkeit und Klebkenndaten der ausgehärteten Klebfuge —, verwertbar sind.

Die Verarbeitung der als homogenes Pulver vorliegenden Rohmasse zur fertigen Reaktivfolie kann über eine Extruder-Kalanderkombination erfolgen, wobei grundsätzlich alle Verarbeitungsschritte unterhalb der Ansprechttemperatur des jeweiligen Reaktivsystems erfolgen müssen, damit im Regelbetrieb der Verarbeitung eine Vorvernetzung oder gar Durchhärtung der Klebrohmasse ausgeschlossen ist. Demzufolge ist die Auswahl der eingesetzten Verarbeitungswerkzeuge und -anlagen so zu treffen, daß alle bei erhöhten Temperaturen ablaufenden Verarbeitungsschritte möglichst schnell durchlaufen werden.

Der der Kalandrierung vorgeschaltete Geliervorgang der pulverigen Rohmasse kann in einem Einschnucken- oder Zweischnuckenextruder (Hersteller z. B. Werner & Pfleiderer, Stuttgart) erfolgen, wobei die plastifizierte Rohmasse über eine Breitschlitzdüse ausgetragen wird und die Folie anschließend den Spalt eines Zweiwalzenkalanders passiert.

Die bevorzugte Methode der Klebfolienherstellung ist die Verwendung eines Planetwalzenextruders zur Plastifizierung der Klebrohmasse. Durch das Schaffen ständig neuer Oberflächen erfolgt schnelle Energiedissipation, und die 45°-Verzahnung der Plastifizierelemente gewährleistet die axiale Zwangsförderung des Mischgutes und sichert damit kürzestmögliche Verweilzeiten in den Heizzonen des Extruders. Zur Funktion und Arbeitsweise solcher Extrusionswerkzeuge siehe "Extrudieren und Tiefziehen von Packmitteln", VDI-Verlag

Düsseldorf 1980 und "Kalandertechnik" von Kopsch, Karl-Hanser-Verlag, München Wien 1978, Seite 54.

Um die kontinuierliche Beschickung des nachgeschalteten Kalenders mit der plastifizierten Klebrohmase zu sichern, kann der Walzenextruder mit Austragschnecke und Breitschlitzdüse versehen werden, um den Kalanderspalt mit möglichst kleinem Knet zu versorgen. Es ist aber auch möglich, den Kalender mit aufgerollten Puppen des vorgelieferten Materials zu "füttern".

Die Homogenisierung der erfindungsgemäßen Klebstoffzubereitungen kann auch mit Hilfe eines heizbaren Kneters erfolgen, wie in DE-A-32 43 383. Die dort angegebenen Verarbeitungsbedingungen von 30 min bei 100 bis 110°C gestatten allerdings nur den Einsatz relativ reaktionsträger Harz/Härter-Systeme ohne Risiko für das Vorreagieren oder gar Durchhärten der Klebrohmase. Die in diesem Verfahren beschriebene, diskontinuierliche Arbeitsweise erfordert außerdem nach jeder Produktionscharge aufwendige Reinigungsarbeit der Mischwerkzeuge — hier des Sigma-Kneters —, um zu vermeiden, daß verbleibende Massereste bei erneuter thermischer Belastung bereits im Knetzer zu duroplastischen, unverarbeitbaren Masseklumpen aushärten.

Prinzipiell kann die Reaktivfolie auch durch Pressen oder Walzen der plastifizierten Klebrohmase hergestellt werden. Die Kombination von N<sub>2</sub>-gekühltem Feststoffmischer mit Planetwalzenextruder und Kalender ist allerdings die besonders bevorzugte Herstellungsmethode.

Bei der Durchführung des Verfahrens der Erfindung soll die Betriebstemperatur des Plastifizier-Apparates zweckmäßig 45 bis 125°C, vorzugsweise 60 bis 110°C und besonders bevorzugt 80 bis 100°C betragen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der wärmehärtbaren Klebfolie, wie sie oben beschrieben wurde, zum Verkleben von zwei Oberflächen.

Die zu Folien von z. B. weniger als 350 µm verarbeiteten Mischungen können zum Verkleben von Metallsubstraten wie Stahl, Aluminium oder Messing mit sich selbst oder anderen thermoresistenten Werkstoffen verwendet werden. Sie sind aber auch zum Verkleben von Glas, Keramik und temperaturfesten Kunststoffen wie GFK, Polycarbonat oder Polyester geeignet. Auch Metallschäume, Metallwabenkonstruktionen oder gesinterte Metallcarbidsubstrate können verklebt werden; außerdem ist die Folie auch zum Verkleben von textilen Materialien auf Metalle oder Holz und andere Werkstoffe geeignet. Je nach Schichtdicke kann die ausgehärtete Klebfuge auch abdichtende Funktionen übernehmen, dies ist jedoch nicht Bestandteil des erfinderischen Gedankens.

Je nach Rezeptur und Verfahrensbedingungen können auch Folien von Schichtdicken unter 0,1 mm hergestellt werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Wenn nicht anders angegeben, sind die Angaben nach Teilen, Verhältnissen und Prozentsätzen als Gewichtsteile, Gewichtsverhältnisse und Gewichtsprozentsätze zu lesen.

#### Zu den in den Beispielen verwendeten Rohstoffen

##### a) Filmbildner

Die in den Beispielen eingesetzten Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (abgekürzt EVA-Copos) haben einen Vinylacetat-Gehalt von 27 bis 33,5% und werden durch ihre Schmelzindizes näher gekennzeichnet. Das ebenfalls als Filmbildner genannte Polyvinylacetal ist ein Polyvinylbutyral mit ca. 20% OH-Gruppen im Molekül.

##### b) Epoxidharze

Es werden sowohl nichtmodifizierte Epoxidharze auf Basis Bisphenol A als auch elastifizierte Epoxidharze auf Basis Bisphenol A eingesetzt; außerdem werden epoxidierte Pflanzenöle sowie kautschukmodifizierte Epoxidharze verwendet. Sie werden durch ihr Epoxy-Äquivalent näher gekennzeichnet, abgekürzt EEV.

##### c) Weitere Polymere

werden in den jeweiligen Beispielen näher beschrieben; z. B. chlorsulfoniertes Polyethylen mit 35% Chlor.

##### d) Additive und Pigmente, Acceleratoren

Als emulgierendes Additiv wird ethoxylierter Fettalkohol eingesetzt; die Pigmente ermöglichen einfache Unterscheidung der einzelnen Folientypen. Acceleratoren werden benannt.

##### e) Latenthärter

Wenn im Beispiel nicht ausdrücklich erwähnt, wird als Latenthärter Dicyandiamid eingesetzt.

Die oben erwähnten und in den Beispielen eingesetzten Rohstoffe sind übliche Handelsprodukte, die von verschiedenen Firmen erhältlich sind.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung der reaktiven Klebfolien:

In der Reihenfolge ihrer Nennung werden die Ausgangsstoffe in einen Stickstoff-kühlbaren Feststoffmischer (Firma Thyssen-Henschel) gegeben und unter Kühlung zu einem schüttfähigen Pulver homogenisiert.

Diese Rohmasse wird über einen Dosiertrichter in einen Walzenextruder — Betriebstemperatur 45 bis 125°C, bevorzugt 60 bis 110°C — gegeben und zu einer plastischen, homogenen Masse verarbeitet. Das warme, elastifizierte Material versorgt dann den im ersten Walzenspalt eines Kalenders rotierenden Massewulst kontinuierlich mit Material. Man wählt die Verarbeitungsbedingungen so, daß ein möglichst kleiner rotierender Massewulst zustande kommt. Die Kalenderwalzen haben eine Betriebstemperatur zwischen 25 und 60°C, die Bahngeschwindigkeit der resultierenden Folie liegt zwischen 2 und 15 m/min; die Verarbeitungsbedingungen sind je nach Rezeptur verschieden, zur Erzeugung gleichbleibender Klebfolienqualitäten sind die Temperaturen von Walzenextruder und Kalenderwalzen möglichst konstant zu halten.

## Aushärtung und Prüfung auf Bindefestigkeit

1,5 mm starke Fe-Plättchen vom Formal 110 × 25 mm werden entfettet und mit feinem Schmirgelpapier an den zu verklebenden Stellen aufgeraut. Man legt die so vorbehandelten Prüflinge mit einem Klebfolienstück von 12 × 25 mm als Zwischenlage in der entsprechenden Überlappung übereinander und hält die Plättchen dann ohne Verkantung, waagrecht liegend mit leichtem Druck kleiner 1 bar 15 min lang bei 180°C. Die Abkühlung erfolgt durch Lagern bei Raumtemperatur, man läßt die Prüflinge anschließend noch 3 Stunden bei Raumtemperatur liegen. Die Bindefestigkeit wird mit einer Zugprüfmaschine nach DIN 51 221, Teil 2, bei Raumtemperatur im Zugscherversuch in Anlehnung an DIN 53 283 ermittelt. Die Angaben sind Mittelwerte aus je drei Prüfungen. Als A-Bruch wird derjenige Klebfugenbruchtyp bezeichnet, bei welchem die Separation zwischen der Phasengrenze Füge teil/Klebstoff auftritt. C-Bruch bedeutet Separation innerhalb der Klebfuge.

## Beispiel 1

9.0%	EVA-Copolymer, Schmelzindex ca. 40	15
12.3%	EVA-Copolymer, Schmelzindex ca. 500	
15.0%	Polyvinylbutyral mit ca. 20% OH-Gruppen	
1.0%	chlorsulfoniertes Polyethylen mit 35% Chlor	
48.5%	Bisphenol-A-Epoxid, EEV 450—600	
5.0%	intern plastifiziertes Epoxidharz, hochviskos	20
5.0%	epoxidiertes Sojaöl	
4.0%	Latenthärter	
0.2%	Pigmente	

Nach Verarbeitung gemäß der obigen allgemeinen Vorschrift resultiert eine zugfeste, flexible und blockierungsfrei wickelbare Klebfolie. Die Bindefestigkeit beträgt nach Aushärtung 20.2 N/mm<sup>2</sup>, Bruchtyp C.

## Beispiel 2

10.0%	EVA-Copolymer mit Schmelzindex ca. 40	30
13.3%	EVA-Copolymer mit Schmelzindex ca. 500	
15.0%	Polyvinylbutyral mit ca. 20% OH-Gruppen	
6.0%	Kautschukmodifiziertes Epoxidharz, EEV ca. 250	
6.0%	Intern plastifiziertes Epoxidharz, hochviskos	
41.0%	Epoxidharz auf Bisphenol-A-Basis, EEV ca. 600	35
4.3%	Epoxidiertes Sojaöl	
0.2%	Emulgator	
0.1%	Pigmente	
4.1%	Latenthärter	

Nach Verarbeitung gemäß der obigen allgemeinen Vorschrift resultiert eine zugfeste, blockfrei wickelbare Klebfolie, Bindefestigkeit nach Aushärtung 24.7 N/mm<sup>2</sup>, Bruchtyp C.

## Beispiel 3

11.1%	EVA-Copolymer, Schmelzindex ca. 500	45
11.1%	EVA-Copolymer, Schmelzindex ca. 40	
11.4%	Polyvinylbutyral mit ca. 20% OH-Gruppen	
47.0%	Bisphenol-A-Epoxidharz mit EEV von 700—835	
6.5%	Kautschukmodifiziertes Epoxidharz, EEV ca. 250	50
3.0%	Intern elastifiziertes Epoxidharz, hochviskos	
5.2%	Epoxidiertes Sojaöl	
0.5%	4-Chlorphenyl-N',N'-dimethylharnstoff	
0.2%	Pigmente	
4.0%	Latenthärter	55

Nach Verarbeitung gemäß obiger Vorschrift resultiert eine blockierungsfrei wickelbare Klebfolie. Die Aushärtung der in der beschriebenen Weise verklebten Prüflättchen erfolgt während 30 min bei 140°C. Die Bindefestigkeit liegt bei 21.5 N/mm<sup>2</sup>.

## Beispiel 4

10.0%	EVA-Copolymer, Schmelzindex ca. 40	
12.5%	EVA-Copolymer, Schmelzindex ca. 500	
14.5%	Polyvinylbutyral mit ca. 20% OH-Gruppen	65
39.0%	Bisphenol-A-Epoxidharz mit EEV ca. 700	
6.0%	Bisphenol-A-Epoxidharz, flüssig	
5.0%	Epoxidiertes Sojaöl	



- 4.9% Kautschukmodifiziertes Epoxidharz, EEV ca. 250
- 3.3% Polyesterurethan-Granulat, Schmelzbereich 140—170°C
- 0.6% Harnstoffderivat von Beispiel 3
- 0.2% Pigmente und Additive
- 5 4.0% Latenthärter

Nach Verarbeitung gemäß der obigen allgemeinen Arbeitsvorschrift resultiert eine blockierungsfrei wickelbare, zugfeste Folie.

10 Die Aushärtung der in der beschriebenen Weise verklebten Prüfblättchen erfolgt während 20 min bei 130°C. Die Bindefestigkeit beträgt 18.3 N/mm².

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65